

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年12月 3日

出願番号 Application Number: 特願2003-403996

[ST. 10/C]: [JP2003-403996]

出願人 Applicant(s): セントラル硝子株式会社

REC'D 02 DEC 2004

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 川

洋

【書類名】
【整理番号】
【提出日】
【あて先】
【国際特許分類】

特許願
03G3152
平成15年12月 3日
特許庁長官殿
C03C 3/00
C03C 3/076
C03C 3/085
C03C 3/087
C03C 4/02
C03C 4/08

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1521 番地 2 セントラル硝子株式会社
松阪工場内

【氏名】 田口泰史

【発明者】

【住所又は居所】 三重県松阪市大口町 1521 番地 2 セントラル硝子株式会社
松阪工場内

【氏名】 美坂幸児

【特許出願人】

【識別番号】 000002200
【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

ソーダ石灰シリカ系ガラスにおいて、重量%表示で、全 Fe_2O_3 0.3～0.5%、 CeO_2 0.8～1.5%、 TiO_2 0.8～1.5%、 FeO 0.10～0.25%及び SnO 0.1～0.7%の着色成分を少なくとも含み、かつ該ガラスが5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が9%以下ならびに350nm波長透過率(T_{350})が1%以下、550nm波長透過率(T_{550})が70%以上、1100nm波長透過率(T_{1100})が25%以下であることを特徴とする紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

【請求項2】

前記ガラスの着色成分以外は、重量%表示で SiO_2 67～75%、 Al_2O_3 0.5～3.0%、 CaO 7.0～11.0%、 MgO 2.0～4.2%、 Na_2O 12～16%、 K_2O 0.5～3.0%、 SO_3 0.05～0.3%から成り、これら成分と前記着色成分の総和が98%以上であって、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 70～76%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 10～15%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 13～17%であることを特徴とする請求項1に記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

【請求項3】

重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.3～0.6、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が0.7～1.3であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

【請求項4】

5mm厚で、A光源による可視光線透過率(T_V)が67%以上、日射透過率(T_S)が48%以下、D_{6.5}光源による主波長(D)が510～560nm、刺激純度(Pe)が10%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

【請求項5】

着色成分として重量表示で、 Cr_2O_3 5～30ppm、 MnO 0～200ppm含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。

【書類名】明細書

【発明の名称】紫外線赤外線吸収緑色系ガラス

【技術分野】

【0001】

本発明は比較的高い透視性と赤外線・紫外線遮蔽性を有することにより、高居住性が可能な紫外線赤外線吸収緑色系ガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、冷房負荷の低減に代表される省エネルギーの観点から、赤外線の影響を極力小さくしようとする社会的な流れがある。このような流れは、地球の温暖化現象や環境問題に関する意識の高まり等から、ますます増大される方向にある。この流れはガラス産業にも種々の変化をもたらし、吸収機能や反射機能をガラス自体またはガラス表面に付与することにより、赤外線の影響を小さくするガラスが開発され、赤外線吸収ガラスあるいは赤外線反射ガラスとして商品化されている。

【0003】

例えば、重量%で、66～75%のSiO₂、12～20%のNa₂O、7～12%のCaO、0～5%のMgO、0～4%のAl₂O₃、0～3%のK₂O、0～1%のFe₂O₃、及びCeO₂、TiO₂、V₂O₅又はMoO₃の合計0～1.5%からなる組成を有し、少なくとも0.45重量%の全鉄で、その35%以上がFeOとして表わされる第一鉄状態にある鉄、及びSO₃として表して0.02重量%より少ない硫黄を有するガラス物品で、少なくとも65%の可視光透過率(400～770nm)及び15%以下の赤外線透過率(800～2100nm)を示す赤外線吸収するタイプのソーダ・石灰・シリカガラスが知られている(例えば、特許文献1参照)。

【0004】

また、退色現象に代表される有機材料の紫外線劣化や紫外線照射による皮膚ガンの発生等、紫外線に対してもその影響を極力小さくしようとする社会的な動きがある。このような動きに鑑み、紫外線の吸収機能や反射機能をガラス自体またはガラス表面に付与することにより、紫外線の影響を小さくする商品が検討されている。その代表例として、紫外線吸収ガラスがある。

【0005】

例えば、重量%で、SiO₂ 65～75%、Al₂O₃ 0.1～5%、Na₂O 1.0～18%、K₂O 0～5%、CaO 5～15%、MgO 1～6%、SO₃ 0.05～1.0%、CeO₂換算したCe分0.2～1.5%、TiO₂換算したTi分0～1.0%、CoO 0.001～0.006%、Fe₂O₃換算したFe分0.3～1.6%から本質的になる組成を有し、かつ、Fe₂O₃換算したFe分のうち5～18重量%がFe²⁺である紫外線吸収着色ガラスが知られている(例えば、特許文献2参照)。

【0006】

この公報の中には、C光源により測定した主波長が488～492nmで色純度が3～4%であること、厚さが3～5mmでA光源により測定した可視光透過率が70%以上、ISOに規定した紫外線透過率が15%以下であることの他、CoOの含有量が0.001%より少ないと主波長が長くなり過ぎ黄色の色調となり、0.006%より多いと主波長が短くなり過ぎ、いずれも青色を呈するガラスが得られないこと等が記載されている。

【0007】

さらに、上述の流れは紫外線による影響と赤外線による影響を同時に小さくしようとする流れに変化し、この流れは地球の温暖化現象や環境問題に関する意識の高まり等から、ますます増大される方向にある。このため、従来からある赤外線吸収ガラスや紫外線吸収ガラスに加え、紫外線と赤外線の両方を吸収する、いわゆる紫外線赤外線吸収ガラスが着目されている。

【0008】

例えば、 Fe_2O_3 に換算して 0.65～1.25 重量% の Fe、0.2～1.4 重量% の CeO_2 、または 0.1～1.36 重量% の CeO_2 及び 0.02～0.85 重量% の TiO_2 を主要な成分として含み、3～5 mm の厚さを有するときに、測色光 A 可視光（波長 400～770 nm）透過率が 70% 以上であって、全太陽エネルギー（波長 300～2130 nm）透過率が 46% 以下であって、紫外線（波長 300～400 nm）透過率が 38% 以下となるように、 Fe_2O_3 に対する FeO の重量比を定めた赤外線紫外線吸収ソーダ石灰シリカ緑色ガラスが開示されている（例えば、特許文献 3 参照）。

【0009】

この公報の中には、前記 Fe が 0.48～0.92 重量% の Fe_2O_3 と 0.15～0.33 重量% の FeO であること、 FeO の重量% が Fe_2O_3 として表された鉄分総量の 23～29% の還元パーセントをなすこと、測色光 C 主波長が 498～525 nm であって、色純度が 2～4% であることの他、65～75 重量% の SiO_2 、10～15 重量% の Na_2O 、0～4 重量% の K_2O 、1～5 重量% の MgO 、5～15 重量% の CaO 、0～3 重量% の Al_2O_3 を含むこと等が記載されている。

【0010】

また、酸化物換算で、65～75 重量% の SiO_2 、0.1～5 重量% の Al_2O_3 、10～18 重量% の Na_2O 、0～5 重量% の K_2O 、5～15 重量% の CaO 、1～6 重量% の MgO 、0.1～3 重量% の CeO_2 、0.5～1.2 重量% の Fe_2O_3 、0.05～1.0 重量% の SO_3 、0～1.0 重量% の TiO_2 から本質的になり、かつ Fe_2O_3 として表わされた全鉄分含有量のうち、重量で 20～40% が酸化第一鉄 (FeO) である赤外線・紫外線吸収ガラスが開示されている（例えば、特許文献 4 参照）。

。

【0011】

この公報には、上述の組成範囲のガラスに着色剤として、 NiO 、 CoO 、 MnO 、 V_2O_5 、 MoO_3 等を 1 種類または 2 種類以上の合計量が 0～1.5 重量% の範囲で添加しても良いこと、更に紫外線による色調の劣化やアンバーの発色を防止するため、必要に応じて ZnO を 0～3 重量% 添加しても良いこと、また実施例では 5 mm 厚さにおいて可視光透過率 (380～780 nm) が 66.1～66.8%、太陽熱透過率 (340～1800 nm) が 37.7～38.4%、主波長が 501～503 nm (緑色) であること等が記載されている。

【0012】

また、重量% で、65～75% の SiO_2 、0～5% の Al_2O_3 、10～18% の Na_2O 、0～5% の K_2O 、5～15% の CaO 、0～5% の MgO 、0.1～3% の CeO_2 、0.2～1% の FeO 、0.1～3% の SnO_2 からなる組成で、 NiO 、 CoO 、 MnO 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の着色剤を 0～1.5%、 ZnO を 0～3%、 SnO_2 を 0.1～3% 含み、主波長は 488～497 nm である紫外線赤外線吸収ガラスが開示されている（例えば、特許文献 5 参照）。

【0013】

また、本出願人も、重量% で、67～75% の SiO_2 、0.05～5% の Al_2O_3 、12～16% の Na_2O 、0.5～3% の K_2O 、7～11% の CaO 、2～4.2% の MgO 、0.05～0.3% の SO_3 、1.0～2.5% の CeO_2 、0.1～1.0% の TiO_2 、0.0010～0.0400% の MnO 、0.0001～0.0009% の CoO 、0～1% の SnO_2 を含み、さらに 70～76% の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 、10～15% の $\text{CaO} + \text{MgO}$ 、13～17% の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ での組成からなる紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを開示している（例えば、特許文献 6 参照）。

【0014】

さらに、同じ紫外線赤外線吸収ガラスと言っても、その色調は重要であり、例えば緑色のガラスと青色のガラスでは全く異なる商品と考えられている。例えば、建築されたビルをみても、色の違いを模様とするという極めて特殊な例を除くと、同様の色調から構成さ

れ、その色調も厳密に管理されているのが現状である。また、地球の環境問題への関心が従来よりも高まっており、これまで問題とされなかつた原料も制限される場合も出てきた。さらには、種々の材料の特性要求が厳密化され、ある商品群には使える原料や特性も他の商品には使えないという極めて複雑な状況下となる場合がでてきた。

【0015】

このように、ガラスを取り巻く環境は大きく変化し、その複雑な要求仕様を満足するガラスが十分に開発されているとはいえない状況にある。特に、所定の緑色色調かつセレンを原料としない紫外線赤外線吸収緑色系ガラスの開発が社会的な要求となっている。

【0016】

- 【特許文献1】特公平5-27578号公報
- 【特許文献2】特開平6-321677号公報
- 【特許文献3】特公平6-88812号公報
- 【特許文献4】特開平4-310539号公報
- 【特許文献5】特開平4-46031号公報
- 【特許文献6】特開平9-208254号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

前述した例えは特公平5-27578号公報や特開平6-321677号公報に記載の情報は、それぞれ赤外線吸収特性、紫外線吸収特性の改良のみに着目されており、紫外線吸収特性と赤外線吸収特性の同時改良がなされたものではない。すなわち、紫外線赤外線吸収ガラスとは言えないものである。

【0018】

また、特公平6-88812号公報に記載のものは、例えばCeO₂が0.915重量%でTiO₂が0.021重量%のものは紫外線透過率が33.4%と高く、一方赤外線の吸収においても必ずしも充分優れているものとは言い難い。

【0019】

特開平4-310539号公報に記載のものは、例えば着色剤として、NiO、CoO、MnO、V₂O₅、MoO₃等を1種類または2種類以上の合計量が0~1.5重量%の範囲で添加しても良いことが記載され、実施例でも着色剤として、Ni、Co、Mn、V、Moの酸化物粉を用いたことが記載されているが、どのように用いるかの具体的な記載は実施例を含めてなく、その用い方及びその寄与の程度も不明である。

【0020】

特開平4-46031号公報に記載のガラスの主波長は488~497nmの青色系ガラスで緑色ではなく、また紫外線透過率の程度は不明で明らかでないという問題がある。

【0021】

このように、色調が緑色でかつ紫外線赤外線吸収ガラスであり、環境的な問題もないガラスはまだ開発されているとは言えない。さらには、色調についてもユーザーの好みが定着しているとは言えず（例えば、特許文献6）、同じ緑色系といっても、ユーザー仕様を必ずしも満足しているものではない。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明は、ソーダ石灰シリカ系ガラスにおいて、重量%表示で、全Fe₂O₃ 0.3~0.5%、CeO₂ 0.8~2.0%、TiO₂ 0.8~2.0%、FeO 0.10~0.25%及びSnO 0.1~0.7%の着色成分を少なくとも含み、該ガラスが5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が9%以下ならびに350nm波長透過率(T₃₅₀)が1%以下、550nm波長透過率(T₅₅₀)が70%以上、1100nm波長透過率(T₁₁₀₀)が25%以下である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスである。

【0023】

また、上記ガラスの着色成分以外は、重量%表示で SiO_2 67~75%、 Al_2O_3 0.5~3.0%、 CaO 7.0~11.0%、 MgO 2.0~4.2%、 Na_2O 12~16%、 K_2O 0.5~3.0%、 SO_3 0.05~0.3%から成り、これら成分と上記着色成分の総和が98%以上であって、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 70~76%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 10~15%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 13~17%である上記の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスである。

【0024】

また、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が 0.3~0.6、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が 0.7~1.3 である上記の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスである。

【0025】

また、5mm厚で、A光源による可視光線透過率(T_V)が67%以上、日射透過率(T_s)が48%以下、D₆₅光源による主波長(D)が510~560nm、刺激純度(Pe)が10%以下である上記の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスである。

【0026】

さらに、着色成分として重量%表示で、 Cr_2O_3 5~30ppm、 MnO 0~200ppmを含む上記の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスである。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、高性能の赤外線の吸収と紫外線の吸収とを緑色系色調とともにバランス良く実現し、充分透視性を持ち、所期のグリーン系色調を呈するガラスを得ることができる。また、フロート法における窯の操業条件ならびに製板条件を大幅に変更することなく、品質や歩留を高めて生産性を向上し、安定操業で製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明は、ソーダ石灰シリカ系ガラスにおいて、重量%表示で、 Fe_2O_3 0.3~0.5%、 CeO_2 0.8~2.0%、 TiO_2 0.8~2.0%、 FeO 0.1~0.25%及び SnO 0.1~0.7%の着色成分を少なくとも含み、該ガラスが5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が9%以下ならびに350nm波長透過率(T_{350})が1%以下、550nm波長透過率(T_{550})が70%以上、1100nm波長透過率(T_{1100})が25%以下である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスである。

【0029】

Fe_2O_3 は、紫外線を吸収し所期の色調を確保する成分として働き、各種光学特性を安定して得るために必要である。なお、分析上の関係から鉄分の総和は Fe_2O_3 として表したが、この中には FeO の形でも混在するので、全 Fe_2O_3 である。一般的には FeO は赤外線を吸収し、紫外線を吸収し所期の色調を確保する Fe_2O_3 と併せて、 CeO_2 、 TiO_2 、 SnO 等の各着色因子とともに必要である。すなわち、全 Fe_2O_3 が0.3%未満では上述に対する作用が劣り、0.5%を超えると特に可視光線透過率が低下するという問題が発生する。より好ましい全 Fe_2O_3 成分は重量%で0.35~0.45%である。

【0030】

CeO_2 は主に紫外線の吸収作用効果を有するが、その量を重量%で0.8~1.5%としたのは、0.8%未満の場合、紫外線の吸収作用が不十分という問題があるからである。一方、1.5%を越えると、 CeO_2 による酸化作用が強すぎガラスの色調が黄色みを帯びてくる、又原料費が高くなるといった問題が発生する。より好ましくは、0.9~1.4%、さらに好ましくは1.0~1.3%である。

【0031】

TiO_2 も CeO_2 と同様、主に紫外線の吸収作用効果を有するが、その量を重量%で0.8~1.5%としたのは、0.8%未満の場合、紫外線の吸収作用が不足する、他の着色成分との関係でガラスの色調が青くなりすぎるといった問題があるからである。一方

、1.5%を越えると、ガラスの色調が黄色みを帯びてくる、可視光線透過率が低くなりすぎるといった問題が発生する。より好ましくは、0.9~1.4%、さらに好ましくは1.0~1.3%である。

【0032】

SnO は0.1~0.7%の範囲で添加するのが好ましい。 SnO は、還元作用の効果があり、色調を調整するのに有効である。他の着色因子の含有量を少なくできるし、赤外線吸収性能を上げると同時にガラス色調を調整することができる。しかし、 SnO を0.1%未満では上述の効果が小さくなり、緑色の色調を得ることが極めて難しくなる。一方、0.7%を越えると、還元作用が強くなりすぎアンバーが出やすくなり、ガラスの色調が青みの強い色調となるので、本色調では好ましくない。より好ましくは、0.2~0.5%である。

【0033】

上述の範囲としたのは、それぞれの成分が紫外線と赤外線の吸収、さらには緑色の色調を得る上で必要であるからであるが、そのバランスは極めて重要であり、上記の範囲内での所望の緑色系紫外線赤外線吸収ガラスを得ることができる。

【0034】

5mm厚でのISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が9%以下の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましいのは、9%を越すと、紫外線による各種の劣化問題が発生するからである。ここで、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})とは、297.5~377.5nmの波長域における透過率を表している。ここで、297.5~377.5nmの波長域としたのは、波長約290~320の中波長紫外線(UV-B)と約320~400nmの長波長紫外線(UVA)の双方を考慮したためである。

【0035】

また、350nm波長透過率(T_{350})が1%以下の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましいのは、いわゆる紫外線劣化と称される影響が大きく、1%を越えると問題を発生するからである。ここで、350nm波長の光を代表させたのは、波長約320~400nmの長波長紫外線(UVA)、例えば人の肌への浸透力が強く、皮膚の真皮内の膠原繊維や弾力繊維等の繊維質に作用してシワやタルミの原因となり、肌中に存在するメラニンに作用してシミやソバカスを悪化させる、いわゆるA紫外線を考慮したためである。

【0036】

5mm厚での550nm波長透過率(T_{550})が70%以上の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましいのは、70%未満であると、ガラスの大きな特徴の一つである透視性能に問題が発生することがあるからである。ここで、550nm波長の光を代表させたのは、緑色での透過率を主に考えるためである。

【0037】

5mm厚での1100nm波長透過率(T_{1100})が25%以下である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましいのは、25%を越すと、例えば冷房負荷が増大し、地球の温暖化現象や環境問題に逆行することになるからである。このため、5mm厚での1100nm波長透過率(T_{1100})が15%以下となる紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好まれる場合もある。

【0038】

また、前記ガラスの着色成分以外は、重量%表示で SiO_2 67~75%、 Al_2O_3 0.5~3.0%、 CaO 7.0~11.0%、 MgO 2.0~4.2%、 Na_2O 1.2~1.6%、 K_2O 0.5~3.0%、 SO_3 0.05~0.3%から成り、これら成分と前記着色成分の総和が98%以上であって、かつ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 70~76%、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 10~15%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 13~17%である上記の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましい。

【0039】

SiO_2 成分を重量%表示で67~75%としたのは、67%未満では表面にヤケ等が発生しやすく耐候性が下がり実用上の問題が生じてくるものであり、75%を超えると、

溶融も難しくなる。

【0040】

Al_2O_3 成分を重量%表示で 0.5 ~ 3.0 %としたのは、0.5 %未満では耐候性が下がって表面にやけ等が発生しやすく実用上の問題が生じてくるためである。一方、3 %を超えると失透が生じやすくなるために成形温度範囲が狭くなるので、製造が難しくなる。

【0041】

CaO 成分を重量%表示で 7.0 ~ 11.0 %としたのは、7.0 %未満では融剤として不足気味となるので、溶融温度が高くなることおよび流動温度が低くならないので、製造しにくくなるためである。一方、11 %を超えると失透し易くなり、成形作業範囲が狭くなるので、製造が難しくなるためである。

【0042】

MgO 成分を重量%表示で 2.0 ~ 4.2 %としたのは、2.0 %未満では溶融温度が上がり操作範囲を狭めるので製造がしにくくなり、4.2 %を超えると溶融性が悪化するためである。

【0043】

Na_2O 成分を重量%表示で 12.0 ~ 16.0 %としたのは、12.0 未満では溶融性が悪化しあつ易強化性が下がり、成形性が難しくなり、失透も生じ易くなるので、操作範囲が狭まって製造しにくくなるためである。一方、16 %を超えると、耐候性が下がり、表面にやけ等の欠陥が発生しやすくなり、結果として実用上の問題を発生させる。

【0044】

K_2O 成分を重量%表示で 0.5 ~ 3.0 %としたのは、0.5 %未満では易強化性が下がり、3.0 %を超えると耐候性が下がりかつコストも高くなるものである。

【0045】

SO_3 成分を重量%表示で 0.05 ~ 0.3 %としたのは、0.05 %未満では例えば通常の溶融において脱泡あるいは均質性上不充分となり易い程度にしかできなくなり、0.3 %を超えると特にガラスの着色状態に影響を与え、例えば黄色やアンバー色がかかった色調に移行し易くなる等が発現し所期の緑系色調が得られなくなるためであり、好ましくは 0.1 ~ 0.2 %である。

【0046】

また、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 SO_3 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 の成分の総和を重量%表示で 98 %以上としたのは、場合によつては添加することもある、例えば、 CoO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 等の微量成分の総和が 2 %を超えない量とするためである。

【0047】

さらに、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ を重量%表示で 70 ~ 76 %としたのは、70 %未満では耐候性が下がり、76 %を超えると易強化性が下がる問題が生じるものであり、好ましくは 70 ~ 74 %程度である。

【0048】

$\text{CaO} + \text{MgO}$ を重量%表示で 10 ~ 15 %としたのは、 CaO および MgO 成分は溶融温度を下げるために用いられるとともに、10 %未満では易強化性が下がり、15 %を超えると失透しやすくなり製造上難しくなるものであり、好ましくは 11.5 ~ 15 %程度である。

【0049】

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ を重量%表示で 13 ~ 17 %としたのは、13 %未満では易強化性が下がり、失透も生じやすくなつて成形時の作業温度範囲が狭くなり、製造が難しくなるためである。一方、17 %を超えると耐候性が下がり実用上の問題を生じるものであるとともにコスト的にも高くなる。

【0050】

また、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が 0.3 ~ 0.6、重量比表示での CeO_2

TiO_2 が 0.7 ~ 1.3 である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましい。 FeO と Fe_2O_3 はその役割が一般的に異なる。主に Fe_2O_3 は紫外線領域に対する影響が大きく、 FeO は赤外線領域に対する影響が大きい。このため、同じ鉄成分ではあるが、その割合を制御することが好ましいことになる。重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が 0.3 未満では、赤外域の吸収が少なく日射透過率が高くなり過ぎるという問題が発生する。一方、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が 0.6 を越えると、日射透過率は低くなるがガラスの色調が青くなりすぎるという問題が発生する。より好ましくは、0.4 ~ 0.6 の範囲である。

【0051】

CeO_2 と TiO_2 は主に紫外線の吸収作用効果を有する。しかし、両者の紫外線の吸収作用に対する影響はそれぞれ異なり、色調にも違いを発生させる。このため、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ の範囲を定めることが好ましい。重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が 0.7 未満では、紫外線吸収作用の不足といった問題が発生する。一方、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が 1.3 を越えると、他の着色原料との関係でガラスの色調が黄色みを帯びてくるといった問題が発生する。より好ましくは、0.8 ~ 1.2 の範囲、さらに好ましくは 0.85 ~ 1.15 の範囲である。

【0052】

また、5mm 厚で、A光源による可視光線透過率(T_v) が 67% 以上であることが好ましい。67% 未満では、ガラスの大きな特徴の一つである透視性能に問題が発生することがあるからである。特に自動車のフロント窓ガラスにおいてガラスの透視性、特に日暮れ、夜間あるいは雨降りなどに際し、物体の識別性の低下が発現しやすくなるので、より好ましくは 70% 以上である。ここで、可視光線領域とは、380 ~ 780 nm の波長域をさす。

【0053】

日射透過率(T_s) が 48% 以下である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましい。48% を越すと、例えば冷房負荷が増大し、地球の温暖化現象や環境問題に逆行することになる。すなわち、48% を超えると、冷房負荷の増大あるいは車内・室内での居住性向上する効果の実感が少なくなり、特に真夏等では不快感を解消することが難しくなる。このため、省エネルギー効果を充分に得ることができなくなる。

【0054】

さらに、 $D_{6.5}$ 光源による主波長(D) が 510 ~ 560 nm、刺激純度(Pe) が 10% 以下である紫外線赤外線吸収緑色系ガラスが好ましい。この主波長(D) と刺激純度(Pe) は紫外線赤外線吸収緑色系ガラスの色合いを定めるのに役に立つ。色調としては、 $D_{6.5}$ 光源による主波長(D) が 510 ~ 560 nm にあることが好ましい。 $D_{6.5}$ 光源による主波長(D) が 510 nm よりも短い領域にあると、緑色の色調が甘くいわゆる青みがかかった色となり、「深い緑色」を好む市場ニーズに合致しないことになる。一方、 $D_{6.5}$ 光源による主波長(D) が 560 nm を越すと、黄色あるいはアンバー色が増し、これも「深い緑色」を好む市場ニーズに合致しない。より好ましくは、520 ~ 540 nm の範囲である。一方、刺激純度(Pe) が 10% を越えると、強くなり過ぎ、「上品な」色合いを好む最近の市場ニーズに合致しないことになる。

【0055】

さらに、着色成分として重量表示で、 Cr_2O_3 を 5 ~ 30 ppm 含むことが好ましい。5 ppm 未満ではガラスの色調が黄色みを帯びた色調になるという問題が発生する。一方、30 ppm を越えると、可視光線透過率が低くなりすぎるという問題が発生する。より好ましくは、10 ~ 25 ppm の範囲である。

【0056】

MnO は必須ではないが、200 ppm 以下で添加するのが好ましい。 MnO は、還元作用の効果があるためである。しかし、200 ppm を越えると、還元作用が強くなりすぎアンバーが発生し易くなるという問題が発生するので好ましくない。

【0057】

なお、本発明の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスを製造するに当たり、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 、 FeO 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 SnO 等の着色成分を含むフリットガラスまたはカレット等を使用しても良い。これらの成分の量的調整が安定し易く、また FeO のガラス中への取り込みも容易となり、実窯の操業条件等を大きく変えることなく、ガラスの酸化還元状態を安定させて操業することができる。上述の着色成分の添加に際し、微量原料として炭素、 Zn の金属粉または酸化物等を用いることもできる。例えば、芒硝(Na_2SO_4)等による清澄作用効果を助けながら、色調の確保を行う場合等に有効である。さらに場合によつては、ガラス窯の調整域の雰囲気において、窒素ガスあるいはその混合ガスまたは燃焼排ガスを導入することも安定化につながることもある。

【0058】

なお、本発明の紫外線赤外線吸収緑色系ガラスは易強化ガラス組成物をも含むものであつて、特に板厚が約1.5～3.5mm程度の薄板ガラスで、平板または曲げ板として強度アップ、半強化、強化品に対し有効であり、特に自動車・鉄道車両等の窓ガラスとして用いることができる。また、単板ガラス、合せガラス、積層ガラスあるいは複層ガラス等として、板厚が1mm前後の薄板ガラスから25mm前後の厚板ガラスまで建築用窓材としても使うことができる。

【実施例1】

【0059】

以下、実施例により説明する。

ガラス原料として、珪砂、長石、ソーダ灰、ドロマイト、石灰石、芒硝、ベンガラ、酸化チタン、炭酸セリウムを用いた。さらに、イルメナイト、スラグの他、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CeO_2 、 TiO_2 、 SnO の化学試薬等も併せて用いた。これらを用い、所期のガラス組成を目標組成として予め定め、秤量調合した。なお、原料バッチとして、芒硝／(珪砂+長石)を約1%前後程度、カレットを約50%程度とした。

【0060】

該調合原料をルツボに入れ、約1450℃前後に保持した実窯(例えば投入口横側壁部、コンディション部側壁部)または窒素ガスあるいは該ガスを含む混合ガス等を用いながら実窯と同様にした電気炉中で約3～4時間程度溶融しガラス化して、さらに均質化および清澄のため、1420～1430℃で約2時間保持した後、型に流し出しガラスプロックとして大きさ100mm×100mmで厚み約3.5mmのガラス板として切り出し、またはガラスを板状に流し出し大きさ100mm×100mmで厚さ約3.5mmとし、その後研削研磨して各試料を得た。

【0061】

この試料について、ガラス成分組成(重量%)としてはJIS R-3101に基づく湿式分析法等で行い、光学特性については日立製作所製340型自記分光光度計とJIS Z-8722、JIS R-3106、ISO/DIS 9050にて測定した。

【0062】

ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 69.9%、 Al_2O_3 1.7%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.7%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、 Fe_2O_3 0.38%、 CeO_2 1.0%、 TiO_2 1.0%、 SnO 0.5%、 Cr_2O_3 17ppmのガラスであった。なお、 FeO は0.17%、重量比表示での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.5、重量比表示での $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ は1.0、 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{SO}_3+\text{CeO}_2+\text{TiO}_2+\text{SnO}+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}$ の総和は99.9%、 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{SnO}+\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}$ は72.6%、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ は11.8%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ は13.6%であった。

【0063】

また、5mm厚で、ISO/DIS 9050による紫外線透過率(T_{UV})が6.0%、350nm波長透過率(T_{350})が0.7%、550nm波長透過率(T_{550})が75

%、1100 nm波長透過率(T_{1100})が17%、A光源による可視光線透過率(T_V)が71%、日射透過率(T_S)が41%、D₆₅光源による主波長(D)が525 nm、刺激純度(P_e)が4%であった。なお、波長に対する透過率の測定結果を図1に示す。紫外線及び赤外線領域の透過率が低く、紫外線吸収及び赤外線吸収の特性を有していることが分かる。

【実施例2】

【0064】

実施例1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更して検討した。その結果、ガラス組成は重量表示で、SiO₂ 69.7%、Al₂O₃ 1.6%、CaO 8.2%、MgO 3.6%、Na₂O 12.6%、K₂O 0.9%、SO₃ 0.1%、全Fe₂O₃ 0.47%、CeO₂ 1.0%、TiO₂ 1.0%、SnO 0.6%、Cr₂O₃ 13 ppmのガラスを得た。なお、FeOは0.19%、重量比表示でのFeO/Fe₂O₃は0.40、重量比表示でのCeO₂/TiO₂は1.0、SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+CaO+MgO+Na₂O+K₂O+SO₃+CeO₂+TiO₂+SnO+Cr₂O₃+MnOの総和は99.9%、SiO₂+Al₂O₃+TiO₂は72.5%、CaO+MgOは11.8%、Na₂O+K₂Oは13.5%であった。

【0065】

また、5mm厚で、ISO/DIS 9050による紫外線透過率(T_{UV})が4.5%、350 nm波長透過率(T_{350})が0.3%、550 nm波長透過率(T_{550})が73%、1100 nm波長透過率(T_{1100})が13%、A光源による可視光線透過率(T_V)が71%、日射透過率(T_S)が37%、D₆₅光源による主波長(D)が530 nm、刺激純度(P_e)が4%であった。

【実施例3】

【0066】

実施例1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更して検討を続けた。その結果、ガラス組成は重量表示で、SiO₂ 69.6%、Al₂O₃ 1.6%、CaO 8.0%、MgO 3.7%、Na₂O 12.4%、K₂O 1.0%、SO₃ 0.1%、全Fe₂O₃ 0.32%、CeO₂ 1.2%、TiO₂ 1.5%、SnO 0.4%、Cr₂O₃ 7 ppm、MnO 180 ppmのガラスを得た。なお、FeOは0.135%、重量比表示でのFeO/Fe₂O₃は0.47、重量比表示でのCeO₂/TiO₂は0.8、SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+CaO+MgO+Na₂O+K₂O+SO₃+CeO₂+TiO₂+SnO+Cr₂O₃+MnOの総和は99.8%、SiO₂+Al₂O₃+TiO₂は72.7%、CaO+MgOは11.7%、Na₂O+K₂Oは13.4%であった。

【0067】

また、5mm厚で、ISO/DIS 9050による紫外線透過率(T_{UV})が4.4%、350 nm波長透過率(T_{350})が0%、550 nm波長透過率(T_{550})が76%、1100 nm波長透過率(T_{1100})が23%、A光源による可視光線透過率(T_V)が72%、日射透過率(T_S)が45%、D₆₅光源による主波長(D)が535 nm、刺激純度(P_e)が3%であった。

【実施例4】

【0068】

実施例1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更して検討を続けた。その結果、ガラス組成は重量表示で、SiO₂ 70.1%、Al₂O₃ 1.7%、CaO 8.2%、MgO 3.6%、Na₂O 12.6%、K₂O 0.9%、SO₃ 0.1%、全Fe₂O₃ 0.45%、CeO₂ 1.0%、TiO₂ 1.0%、SnO 0.2%、Cr₂O₃ 15 ppm、MnO 184 ppmのガラスを得た。なお、FeOは0.158%、重量比表示でのFeO/Fe₂O₃は0.30、重量比表示でのCeO₂/TiO₂は1.0、SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+CaO+MgO+Na₂O+

$K_2O + SO_3 + CeO_2 + TiO_2 + SnO + Cr_2O_3 + MnO$ の総和は 99.9%、 $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$ は 72.8%、 $CaO + MgO$ は 11.8%、 $Na_2O + K_2O$ は 13.5% であった。

【0069】

また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が5.1%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が76%、1100nm波長透過率(T_{1100})が24%、A光源による可視光線透過率(T_V)が72%、日射透過率(T_S)が47%、D₆₅光源による主波長(D)が550nm、刺激純度(Pe)が5%であった。

【実施例5】

【0070】

実施例1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成を変更したて検討を続けた。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 69.6%、 Al_2O_3 1.6%、 CaO 8.2%、 MgO 3.6%、 Na_2O 12.6%、 K_2O 0.9%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.38%、 CeO_2 1.5%、 TiO_2 1.2%、 SnO 0.3%、 Cr_2O_3 16ppm、 MnO 180ppmのガラスを得た。なお、 FeO は 0.13%、重量比表示での FeO/Fe_2O_3 は 0.35、重量比表示での CeO_2/TiO_2 は 1.3、 $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + SO_3 + CeO_2 + TiO_2 + SnO + Cr_2O_3 + MnO$ の総和は 99.9%、 $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$ は 72.4%、 $CaO + MgO$ は 11.8%、 $Na_2O + K_2O$ は 13.5% であった。

【0071】

また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が4.2%、350nm波長透過率(T_{350})が0%、550nm波長透過率(T_{550})が77%、1100nm波長透過率(T_{1100})が25%、A光源による可視光線透過率(T_V)が73%、日射透過率(T_S)が47%、D₆₅光源による主波長(D)が550nm、刺激純度(Pe)が5%であった。

【0072】

(比較例1)

実施例1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。その結果、重量表示で、 SiO_2 71.1%、 Al_2O_3 1.9%、 CaO 8.3%、 MgO 3.6%、 Na_2O 13.0%、 K_2O 0.8%、 SO_3 0.1%、全 Fe_2O_3 0.54%、 TiO_2 0.1%、 Cr_2O_3 17ppmのガラスを得た。なお、 FeO は 0.13%、重量比表示での FeO/Fe_2O_3 は 0.26、重量比表示での CeO_2/TiO_2 は 0、 $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + SO_3 + CeO_2 + TiO_2 + SnO + Cr_2O_3 + MnO$ の総和は 99.9%、 $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$ は 73.1%、 $CaO + MgO$ は 11.9%、 $Na_2O + K_2O$ は 13.8% であった。

【0073】

また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が29%、350nm波長透過率(T_{350})が20%、550nm波長透過率(T_{550})が79%、1100nm波長透過率(T_{1100})が27%、A光源による可視光線透過率(T_V)が76%、日射透過率(T_S)が52%、D₆₅光源による主波長(D)が500nm、刺激純度(Pe)が3%であった。なお、波長に対する透過率の測定結果を実施例1の結果と併せて図1に示す。緑色系ガラスではあるが、紫外線及び赤外線の透過率が高く、実施例1の紫外線赤外線吸収ガラスとはその特性が異なっている。

【0074】

(比較例2)

実施例1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。その結果、ガラス組成は重量表示で、 SiO_2 70.1%、 Al_2O_3 1.6%、 CaO

8. 2%、MgO 3. 6%、Na₂O 12. 6%、K₂O 0. 9%、SO₃ 0. 1%、全Fe₂O₃ 0. 62%、CeO₂ 0. 7%、TiO₂ 0. 6%、SnO 0. 9%、Cr₂O₃ 35 ppm、MnO 220 ppmであった。なお、FeOは0. 30%、重量比表示でのFeO/Fe₂O₃は0. 53、重量比表示でのCeO₂/TiO₂は1. 2、SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+CaO+MgO+Na₂O+K₂O+SO₃+CeO₂+TiO₂+SnO+Cr₂O₃+MnOの総和は98. 9%、SiO₂+Al₂O₃+TiO₂は72. 2%、CaO+MgOは11. 8%、Na₂O+K₂Oは13. 5%であった。

【0075】

また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が10%、350nm波長透過率(T₃₅₀)が2. 2%、550nm波長透過率(T₅₅₀)が65%、1100nm波長透過率(T₁₁₀₀)が6%、A光源による可視光線透過率(T_V)が60%、日射透過率(T_S)が31%、D_{6.5}光源による主波長(D)が506nm、刺激純度(Pe)が5%であった。

【0076】

(比較例3)

実施例2とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。その結果、ガラス組成は重量表示で、SiO₂ 68. 5%、Al₂O₃ 1. 8%、CaO 8. 2%、MgO 3. 6%、Na₂O 12. 7%、K₂O 0. 9%、SO₃ 0. 1%、全Fe₂O₃ 0. 25%、CeO₂ 0. 9%、TiO₂ 1. 8%、SnO 0. 9%、Cr₂O₃ 35 ppm、MnO 180 ppmのガラスを得た。なお、FeOは0. 10%、重量比表示でのFeO/Fe₂O₃は0. 46、重量比表示でのCeO₂/TiO₂は0. 5、SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+CaO+MgO+Na₂O+K₂O+SO₃+CeO₂+TiO₂+SnO+Cr₂O₃+MnOの総和は99. 9%、SiO₂+Al₂O₃+TiO₂は73. 3%、CaO+MgOは11. 8%、Na₂O+K₂Oは13. 6%であった。

【0077】

また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が6. 1%、350nm波長透過率(T₃₅₀)が0. 3%、550nm波長透過率(T₅₅₀)が70%、1100nm波長透過率(T₁₁₀₀)が29%、A光源による可視光線透過率(T_V)が66%、日射透過率(T_S)が54%、D_{6.5}光源による主波長(D)が540nm、刺激純度(Pe)が5%であった。

【0078】

(比較例4)

実施例1とほぼ同様のガラス原料を用い、ガラス組成中の着色原料を変更した。その結果、ガラス組成は重量表示で、SiO₂ 70. 1%、Al₂O₃ 1. 8%、CaO 8. 2%、MgO 3. 6%、Na₂O 12. 6%、K₂O 0. 9%、SO₃ 0. 1%、全Fe₂O₃ 0. 63%、CeO₂ 1. 8%、TiO₂ 0. 9%、SnO 0. 9%のガラスを得た。なお、FeOは0. 20%、重量比表示でのFeO/Fe₂O₃は0. 35、重量比表示でのCeO₂/TiO₂は2. 0、SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃+CaO+MgO+Na₂O+K₂O+SO₃+CeO₂+TiO₂+SnO+Cr₂O₃+MnOの総和は98. 7%、SiO₂+Al₂O₃+TiO₂は72. 4%、CaO+MgOは11. 8%、Na₂O+K₂Oは13. 5%であった。

【0079】

また、5mm厚で、ISO/DIS9050による紫外線透過率(T_{UV})が3%、50nm波長透過率(T₃₅₀)が0%、550nm波長透過率(T₅₅₀)が64%、1100nm波長透過率(T₁₁₀₀)が13%、A光源による可視光線透過率(T_V)が59%、日射透過率(T_S)が38%、D_{6.5}光源による主波長(D)が530nm、刺激純度(Pe)が7%であった。

【産業上の利用可能性】

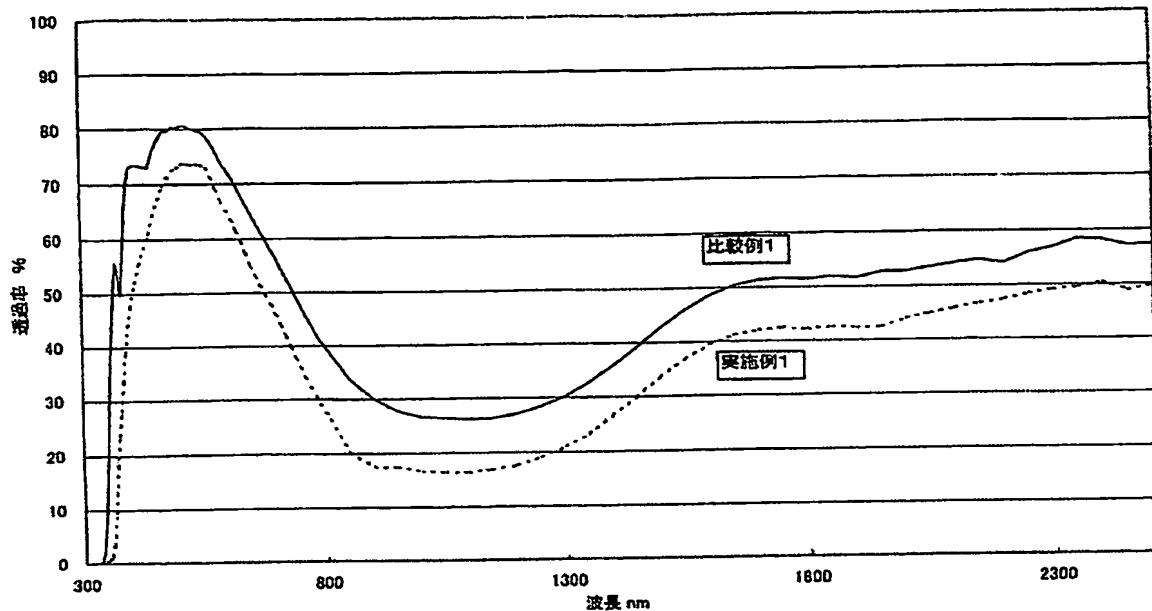
【0080】

本発明は、建築用窓ガラスや自動車用窓ガラス等の従来用いられてきた板ガラス分野はもちろん、紫外線や赤外線の吸収特性が必要とされる電子材料分野にも利用できるものである。

【図面の簡単な説明】**【0081】**

【図1】実施例1及び比較例1で示した透過率曲線である。

【書類名】図面
【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】環境的な問題がない緑色系紫外線赤外線吸収ガラスにおいて、ユーザー仕様の色調と物性を満足していない。

【解決手段】重量%表示で、全 Fe_2O_3 0.3~0.5%、 CeO_2 0.8~1.5%、 TiO_2 0.8~1.5%、 FeO 0.10~0.25%及び SnO 0.1~0.7%、の着色成分を少なくとも含むソーダ石灰ガラスで、該ガラスが5mm厚で、紫外線透過率が9%以下ならびに350nm波長透過率が1%以下、550nm波長透過率が70%以上、1100nm波長透過率が25%以下の紫外線赤外線吸収緑色系ガラス。重量比での $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.3~0.6、 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ が0.7~1.3、可視光線透過率が67%以上、日射透過率が48%以下、D₆₅光源による主波長が510~560nm、刺激純度が10%以下である特徴も有す。

【選択図】 なし

特願 2003-403996

出願人履歴情報

識別番号 [000002200]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住所 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
氏名 セントラル硝子株式会社